

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОЛИПИДНЫХ ПРОДУКТОВ

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

В обзорной статье рассмотрены различные технологии получения фосфолипидных продуктов, реализованные как отечественной промышленностью, так и зарубежными предприятиями. Освещены основные подходы к извлечению фосфолипидов и перспективы использования сырьевой базы. Приведена динамика мирового патентования способов получения фосфолипидов, свидетельствующая об увеличении интереса к получению фосфолипидных продуктов. Выводы касаются тенденций разработки новых технологий выделения фосфолипидов.

Наиболее распространенным способом выделения фосфолипидов из растительных масел является гидратация. На сегодняшний день, несмотря на различные условия осуществления гидратации, отличающиеся аппаратным оформлением процесса, параметрами и природой перерабатываемого масла различают следующие общие этапы: смешение масла с гидратирующим агентом (чаще всего это вода), экспозиция полученной смеси, разделение образовавшихся фаз масло – фосфолипидная эмульсия, удаление негидратируемых форм фосфолипидов, высушивание масла и фосфолипидной эмульсии с получением гидратированного масла и фосфатидного концентрата [1].

Такая технология получения фосфатидных концентратов считается классической и применяется повсеместно. Так как требования к качеству масла и фосфатидных концентратов постоянно ужесточаются, разрабатываются усовершенствованные технологии гидратации, отличающиеся используемым гидратирующим агентом, агентом, выводящим негидратируемые формы фосфолипидов, температурными режимами, используемой глубиной вакуума. К примеру, известен способ выведения фосфолипидов, свободных жирных кислот и красящих веществ с помощью реагента, состоящего из водного раствора алкилсульфата натрия, метасиликата натрия и карбоксиметилцеллюлозы в соотношении 1:1:1 с рН 9–10, в количестве 0,5–1,5% от массы масла. В результате уменьшаются потери, снижается жесткость воды, исключается образования соапстока, обеспечивается вывод всех форм фосфолипидов [2]. Известен метод гидратации, использующих комплекс кислот – лимонную и янтарную кислоты в количестве 0,05–0,10% от массы масла. Это позволяет

повысить антиокислительную стойкость двух полученных продуктов [3].

Разработаны методы термической активации системы масло – фосфолипиды. Стабильность системы масло – фосфолипиды можно нарушить снижением или повышением температуры. В результате вымораживания масел (температура 8–12°C) удается практически полностью освободить масло от фосфолипидов, но промышленное внедрение данного способа сложно в связи с высокими энергозатратами для производства холода, а также значительной величиной отходов и потерь масла [4]. В промышленном масштабе используется высокотемпературная гидратация фосфолипидов паром под давлением [5].

В работе [6] описан способ получения фосфолипидов с использованием метода химической поляризации. Этот метод химической поляризации основан на использовании водных растворов поляризующих соединений, т.е. соединений, способных изменять химическую структуру и состав фосфолипидов за счет повышения их полярности. Предложен водный раствор реагента с рН 3, состоящий из лимонной кислоты, хлористого натрия и однозамещенного лимоннокислого натрия

Представляется перспективным метод магнитной и электромагнитной активации. На молекулу ПАВ в электромагнитном поле действуют внешнее и внутреннее поле, обуславливающее поляризуемость фосфолипидов, снижается межфазное натяжение на границе раздела фаз фосфолипиды – масло [6]. Полученные этим способом фосфатидные концентраты имеют более низкие кислотные и цветные числа, содержат меньше масла, их влажность в 5–6 раз ниже.

Таким образом, в промышленности сосуществует довольно значительное количество различных вариантов метода гидратации растительных масел, обеспечивающих выведение из них (масел) фосфолипидов. Такое разнообразие применяемых методов может быть пояснено двумя причинами: отсутствие явных и очевидных преимуществ одних методов перед другими и консерватизм управленческого и технологического руководства предприятий, опаздывающих с внедрением улучшенных вариантов технологий. С нашей точки зрения имеют место обе названные причины.

Интересным направлением является получение индивидуальных групп фосфолипидов и лизоформ фосфолипидов ферментативными методами — с помощью фосфолипаз А, В, С, D. К примеру, разработан ферментный способ получения чистых фосфолипидов для фармации [7] с помощью фосфолипазы D в водной среде при температуре реакции $45^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. В работе [8] проводили обработку фосфолипидов яичного желтка фосфолипазой А с целью повышения эмульгирующих свойств яичного продукта. После ферментной обработки стало возможным сократить расход яичного порошка в производстве майонеза в два раза.

Известно несколько способов получения фосфолипидов микробиологическим путем. Например, способ, при котором культивируют штаммы рода *Aureobasidium* с последующим выделением фосфолипидов из среды [9].

В настоящее время наиболее перспективным направлением получения фосфолипидов высокого качества является их выделение с помощью различных экстрагентов. Существует множество способов получения фосфолипидных продуктов путем обработки фосфатидного концентрата, полученного на стадии гидратации растительных масел различными растворителями (углеводородами, диэтиловым эфиром, хлороформом, спиртами и др.). Использование экстрагентов приводит к разрыву водородной связи между фосфолипидами и белками, углеводами и способствует более полному извлечению фосфорсодержащих веществ. Большинство

существующих способов обезжиривания фосфатидных концентратов основаны на том, что фосфолипиды, в отличие от нейтрального масла, свободных жирных кислот и большинства других сопутствующих жирам веществ, не растворяются в ацетоне. Однако использование ацетона имеет ряд существенных недостатков: большой расход экстрагента (восьмикратный), его токсичность и др.

Разработана, с нашей точки зрения, весьма экономная и перспективная технология обезжиривания фосфатидного концентрата изопропиловым спиртом: фосфатидный концентрат обрабатывают изопропиловым спиртом в соотношении 1:2 на первой ступени экстракции, а далее — 1:1 при температуре $50-70^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании еще на трех стадиях [10]. Данная технология позволяет значительно сократить расход экстрагента. Разработчики данной технологии также предложили способ отделения фосфолипидов от масел растворением их в гексане с последующей гидратацией водой.

Как видно из рис. 1, существует большое количество способов получения фосфолипидных продуктов. Можно привести несколько примеров технологий, использующих различные подходы к получению фосфолипидов:

- ступенчатая обработка ядер семян подсолнечника эфиром для извлечения свободных липидов и кипячение со спиртом, а затем с бензолом для извлечения фосфолипидов [11];
- извлечение фосфолипидов смесями хлороформ—метанол в соотношении 2:1 или 1:1 [12];
- получение светлых фосфатидов путем добавления гексана, воды и 0,5–2% отбеливателя [13];
- экстракция фосфолипидов противотоком органическим растворителем, подкисленным лимонной кислотой и последующая сушка фосфолипидов [14];
- обработка фосфатидного концентрата неполярными экстрагентами (гексаном, диэтиловым эфиром или их смесями) и целлюлозными материалами (в виде пористых частиц) с последующей их экстракцией полярными растворителями (спиртом,



Рис. 1. Схема получения фосфолипидных продуктов различными способами

дихлорметаном или их смесями) [15];

— четырехкратное смешивание нагретого фосфатидного концентрата с органическим растворителем с добавлением 5–10% смеси лимонной и янтарной кислот в ацетоне [16];

— обезжиривание фосфатидных концентратов с помощью сверхкритического углекислого газа, при давлении 35–45 бар и температуре 79–93°C.

Индивидуальные группы фосфолипидов отличаются разной растворимостью в различных органических растворителях. На этом свойстве основаны технологии фракционирования фосфатидных концентратов с получением индивидуальных фосфолипидов:

— экстракция фосфатидного концентрата этиловым спиртом при соотношении спирт: фосфатидный концентрат равном 6:1 на 3 ступенях экстракции. В результате экстракции получают два фосфолипидных продукта: продукт, обогащенный фосфатидилхолином (растворимая в этаноле фракция) и продукт, обогащенный другими фракциями фосфолипидов [17];

— получение фосфатидилинозитола высокой частоты за счет отделения от других фракций путем использования различной растворимости в спиртах с последующей очисткой солью металла [18].

Фосфолипиды в промышленных масштабах получают не только из растительного масличного сырья, но также из сырья животного происхождения — мозга крупного рогатого скота, яичного желтка и др. Известные технологии предусматривают:

— получение лецитина, холестерина, кефалина и биошрота путем гомогенизации ткани головного мозга, экстракции этиловым спиртом с получением биошрота и липидов, растворения их в ацетоне с получением фосфолипидов с дальнейшим фракционированием их с помощью этанола, липиды перерастворяют в этаноле с получением суспензии холестерина в этаноле [19];

— получение фосфолипидов экстракцией гомогенизированной ткани головного мозга ацетоном с последующей фильтрацией, экстракцию осадка смесью хлороформа с этанолом, отделение липидной фазы и выделение из нее фосфолипидов добавлением ацетона [20];

— способ одновременного получения лецитина, провитамина D3 из ткани головного мозга экстракцией ацетоном, а затем этиловым спиртом [21];

— получение фосфолипидов из желтков яиц многократной экстракцией охлажденным и подогретым ацетоном и этанолом, фильтрацией и удалением растворителей под вакуумом [22].

Отделять фосфолипиды от других липидов возможно не только чистыми органическими растворителями, но и растворителями, содержащими более 65% воды, в которых липиды имеют значительно более низкую растворимость:

— способ [23] извлечения фосфолипидов из любого содержащего их сырья с помощью экстрагентов низкой концентрации, разделение смеси в результате различной плотности с помощью центрифугирования;

— получение фосфолипидов [24] из яичного желтка с помощью спиртов низкой концентрации (этанола или пропанола) при перемешивании, последующем охлаждении и центрифугировании;

— извлечение белков и фосфолипидов яичного желтка с помощью этанола и воды, смесь разделяется на две фазы — богатую фосфолипидами (легкую) и богатую белками (тяжелую) [25].

Растительное и животное сырье не является единственным источником извлечения фосфолипидов:

— фосфолипиды рыб и морских животных отличаются высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот, поэтому разрабатывается все больше способов их выделения. В Японии запатентован способ получения фосфолипидов из липидов морской змеи экстракцией ацетоном, хлороформом и метанолом (в соотношении 1:2), затем гексаном, этанолом и водой (в соотношении 10:9:1). Масло выделяется в верхний эфирный слой, фосфолипиды — в нижний спиртовой [16]. Известен метод, который включает нагрев внутренности рыбы горячей водой или паром и извлечение фосфолипидов с использованием растворителя [26];

— извлечение фосфолипидов из соевой муки экстракцией алифатическими углеводородами под пониженным давлением на трех ступенях экстракции, на следующем этапе добавление ацетона, центрифугирование и сушка [27];

— экстракция этанолом зародышей пшеницы при нагревании и перемешивании с водой. Разделение полярных и неполярных липидов происходит в течение суток. Для отделения воды используется замораживание, сушка и растирание [28].

Не осталось без внимания и такое перспективное направление, как получение концентрированных фосфолипидных продуктов из гидрофуза без традиционной отгонки воды под глубоким вакуумом, которая ухудшает качество фосфолипидных продуктов. Получение фосфолипидов непосредственно из фосфолипидной эмульсии позволяет сохранить нативные свойства фосфолипидных продуктов:

— экстракция фосфолипидов из гидрофуза сжиженными газами ряда углеводородов, их фтор- и хлорфторпроизводными при повышенной температуре и пониженном давлении [29];

— обработка гидрофуза этиловым спиртом, отделение фосфатидного концентрата осаждением и сушка [30].

И все же, как нам представляется, несмотря на огромное количество вариантов обезжиривания и фракционирования фосфолипидов технологии

получения концентрированных и фракционированных продуктов непосредственно из гидрофуза уделяется слишком мало внимания. Так практически все исследователи предлагают технологические решения, сырьевой базой для которых является фосфатидный концентрат или сходные с ним по качеству продукты. С нашей точки зрения следовало бы обратить большее внимание на разработку относительно простой технологии переработки гидрофуза, обеспечив удаление воды (или основной ее части) менее энергоемким способом, чем упаривание, но более простым, чем предлагаемые в настоящее время.

В ходе анализа способов получения фосфолипидных продуктов были проведены исследования патентных фондов ведущих стран мира для выявления изобретений по данной тематике. Исследования показали, что интерес к разработке новых технологий получения фосфолипидных продуктов возрастает (рис. 2). Такое количество охранных документов, полученных в разных странах мира, характеризует большой интерес к фосфолипидным продуктам и повышение требований к их качеству. Впереди ожидается максимум изобретательской активности, что связано, по видимому, с принятием на западе и в странах СНГ различных концепций здорового питания, которые подразумевают, в том числе, создание новых пищевых продуктов, способных обеспечить поступление необходимого количества нутриентов в организм человека, повысить защитные функции организма. К таким продуктам относятся фосфолипиды. Ведущее место в разработке новых технологий

получения фосфолипидов занимают Япония, Россия и США. Однако в последние годы география получения охранных документов по данной тематике расширяется, включая такие страны, как Китай, Южная Корея, Украина, Канада и в настоящее время охватывает не менее чем 15 стран мира. Наиболее привлекательными странами потенциального рынка являются страны ЕС, США и Россия, о чем свидетельствует значительное количество охранных документов, выданных в этих странах иностранным заявителям.

Выводы

Тенденции разработки новых способов получения фосфолипидных продуктов направлены в сторону сохранения нативных свойств фосфолипидов. Каждая технологическая операция видоизменяет состав и свойства фракций фосфолипидов. Интересными в этом смысле являются работы по получению фосфолипидов из сырья животного происхождения, которые, однако, обладают существенным недостатком — дороговизной сырья. Поэтому существует потребность в разработке способов получения фосфолипидов из растительного сырья, но не из фосфатидных концентратов, которые уже подверглись многим технологическим воздействиям. Фосфолипиды должны выделяться на более ранних стадиях технологического цикла — прежде всего речь идет о гидратационном осадке, работа над которым в перспективе позволит получать фосфолипиды высокого качества без дополнительных операций, ухудшающих качество и повышающих себестоимость готового продукта.

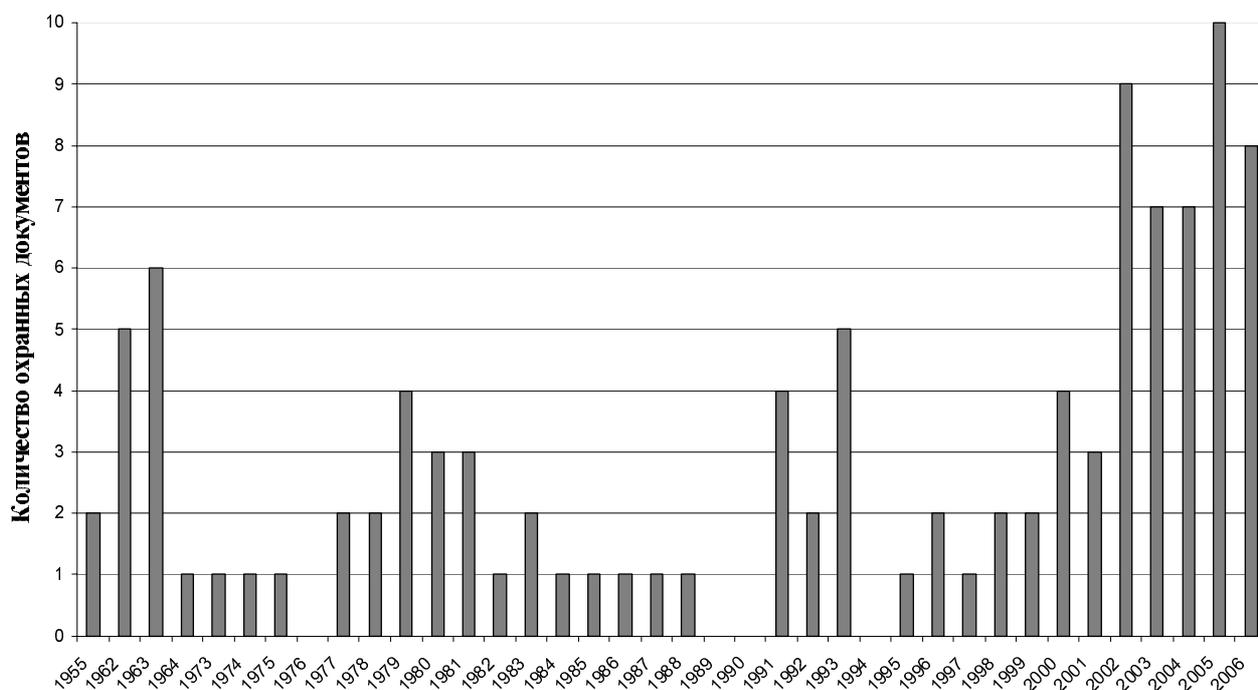


Рис. 2. Диаграмма распределения по годам патентных документов, посвященных разработке новых технологий получения фосфолипидных продуктов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пособие по технологии получения и переработки растительных масел и жиров*: В 6 т. — Л.: ВНИИЖ, 1967. — Т.1. — 288 с.

2. *Пат. 2291190 Россия*, МКИ С 11 В 3/00. Способ рафинации технических масел и жиров / Гринь Р.Г. — № 2005118179/13; Заявл. 15.06.2005; Оpubл. 10.01.2007.

3. *Пат. 2135554 Россия*, МКИ С 11 В 3/00. Способ получения гидратированных растительных масел и пищевых растительных фосфолипидов / ООО Учебно-научно-производственная фирма "Липиды". — № 98101153/13; Заявл. 27.01.1998; Оpubл. 27.08.1999.

4. *Дехтерман Б.А., Арутюнян Н.С., Корнена Е.П.* Гидратация фосфолипидов из подсолнечных масел методом химической и термической активации // *Масложировая промышленность*. — 1986. — № 2. — С.12-14.

5. *Винюкова Н.П., Арутюнян Н.С., Корнена Е.П.* Гидратация растительных масел растворами поляризующих соединений // *Масложировая промышленность*. — 1984. — № 2. — С.12-15.

6. *Корнена Е.П., Арутюнян Н.С., Пономарева Н.А.* Выведение фосфолипидов из растительных масел // *Масложировая промышленность*. — 1984. — № 4. — С.10-13.

7. *Пат. 2003125183 Россия*, МКИ С 07 F 9/10. Способ получения чистых фосфатидов и их применение в области косметики, фармации и питания / Фидия Фармачеутичи С.П.А. — № 2003125183/04; Заявл. 08.02.2002; Оpubл. 20.03.2005. Данные приоритета: РD2001A000031 Оpubл. 09.02.2001; Италия.

8. *Утешева С.Ю., Ипатов П.Г.* Пищевая добавка "Лецитаза 10 Л" для майонезов типа "Провансаль" // *Масложировая промышленность*. — 2002. — № 1. — С.29-31.

9. *Пат. 52-114094 Япония*, МКИ 36(2) D 7, (С 12, D 13/02). Способ получения фосфолипидов микробиологическим путем / Ивамото Хироаки. — № 51-30825; Заявл. 23.03.76; Оpubл. 24.09.77.

10. *Мельников К.А.* Выделение лецитинов из фосфатидного концентрата подсолнечного масла // *Масложировая промышленность*. — 2000. — № 2. — С.21.

11. *Голдовский А.М.* Теоретические основы производства растительных масел. — М.: Пищепромиздат, 1958. — 448 с.

12. *Жуков А.В., Верещагин А.Г.* О суммарном содержании полярных липидов в семенах сои // *Биохимия*. — 1975. — Т.40. — С.800-908.

13. *Пат. 1504125 Англия*, МКИ С 2 Р 2, Е 11 А, С 07, F 9/10. Process for purifying phosphatides / Fritz Georg Sietz; Unilever Ltd. — № 12927/74; Заявл. 20.03.77; Оpubл. 15.03.78.

14. *Пат. 2216193 Россия*, МКИ А23D9/00. Способ получения масложирового фосфолипидного продукта / ООО Учебно-научно-производственная фирма "Липиды". — № 2002105431/13; Заявл. 28.02.2002; Оpubл. 20.11.2003.

15. *Пат. 288523 ГДР*, МКИ А 23 j 7/00. Verfahren zur Gewinnung Von Phospholipiden / Brucker Jyrgen, Mieth Gerhord, Bock Willy; Akademie der Wissenschaften der

DDR. — № 3336691; Заявл. 18.10.89; Оpubл. 04.04.91.

16. *Пат. JP58029712 Япония*, МКИ А61К35/58. Extraction and separation of lipid of sea snake / HANEDA TAKEO. — № JP19810127915; Заявл. 13.08.1981; Оpubл. 22.02.1983.

17. *Грушенко Е.В.* Разработка технологии получения фосфолипидных БАД на основе фракционирования фосфолипидов подсолнечных масел: Автореф. дис...канд. техн. наук: 15.10.02 / Кубан. гос. техн. ун-т. — Краснодар, 2002. — С.22.

18. *Пат. CN1560057 Китай*, МКИ С 07 F 9/117; С 07 F 9/00. The invention relates to a high-purity PI preparing method / SHANDONG. — Заявл. 10.03.2004; Оpubл. 2005.01.05.

19. *Пат. 2279885 Россия*, МКИ А 61 К 35/30. Способ одновременного получения лецитина, холестерина, кефалина и бишрота / ООО "Биосинтез МТ". — № 2004119098/15; Заявл. 24.06.2004; Оpubл. 20.07.2006.

20. *Пат. 2192265 Россия*, МКИ А 61 К 35/30. Способ получения комплекса фосфолипидов / Ставропольский научно-исследовательский противочумный институт. — № 2000109191/14; Заявл. 12.04.2000; Оpubл. 10.11.2002.

21. *Пат. 2004119098 Россия*, МКИ А 61 К 35/30. Способ одновременного получения лецитина, провитамина D₃ и других биологически активных веществ / ООО "Биосинтез МТ". — № 2004119098/15; Заявл. 24.06.2004; Оpubл. 10.01.2006.

22. *Пат. 2255559 Россия*, МКИ А 23 J 7/00. Способ получения яичного лецитина / Воробьев Н.Ю., Оганесян Э.Т. — № 2002100678/13; Заявл. 03.01.2002; Оpubл. 10.07.2005.

23. *Пат. МХРА02010005 Германия*, МКИ А 23 D 9/013. Method for the fractionation of oil and polar lipid-containing native raw materials using alcohol and centrifugation field of the invention / WESTFALIA SEPARATOR AG. — Заявл. 10.10.2002; Оpubл. 19.08.2004.

24. *Пат. SA2553671 США*, МКИ С 07 С 1/00. Метод выделения фосфолипидов из яичного желтка / MARTEK BIOSCIENCES CORP. — № SA 20052553671; Заявл. 26.01.2005; Оpubл. 11.08.2005. Приоритет US20040539429Р; Оpubл. 26.01.2004; WO2005US03614; Оpubл. 26.01.2005.

25. *Пат. US2003054084 Германия*, МКИ А 23 D 9/013. Method for the fractionation of oil and polar lipid-containing native raw materials / HRUSCHKA STEFFEN M. — Заявл. 11.10.2002; Оpubл. 2003.03.20; Приоритет DE20001018213; Оpubл. 12.04.2000; WO2001B00841; Оpubл. 12.04.2001.

26. *Пат. US2003190392 США*, МКИ А 23 В 4/06. Method for extracting lipid mixture containing phospholipids comprising polyunsaturated fatty acids from viscera of fish, method for preserving viscera prior to extraction, and lipid mixture extracted thereby / HIRATSUKA SEIICHI. — Заявл. 12.02.2003; Оpubл. 09.10.2003. Приоритет JP20020095183; Оpubл. 29.03.2002.

27. *Пат. WO0045828 Германия*, МКИ А 61 К 8/96. Soya extract containing lipids, process for its production

and pharmaceutical and cosmetic composition. — № WO2000EP00826; Заявл. 02.02.2000; Оpubл. 10.08.2000. Приоритет DE19991004352; Оpubл. 03.02.1999.

28. Пат. US6576266 США, МКИ А 23 L 1/30. Plant extract based on glycerides, a method for the preparation of this extract and a cosmetic composition containing the same / SODIC SA. — № US20000536696; Заявл. 28.03.2000; Оpubл. 10.06.2003. Приоритет CH19990000598; Оpubл. 30.03.1999.

29. Пат. 2242142 Россия, МКИ А 23 J 7/00. Способ получения концентрата фосфолипидов / ЗАО "Роскарфарм". — № 2002134306/13; Заявл. 19.12.2002; Оpubл. 20.12.2004.

30. Пат. 2103337 Россия, МКИ С11В3/00. Способ получения пищевого эмульгатора из гидратационного осадка растительных масел / Кубанский государственный технологический университет. — № 96114018/13; Заявл. 09.07.1996; Оpubл. 27.01.1998.

Поступила в редакцию 03.03.2008